

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

| | | |
|---|-----------|--|
| (51) International Patent Classification: B32B 27/36, B32B 27/32 | A1 | (11) International Publication Number: WO 00/63015 (43) International Publication Date: 26 October 2000 (26.10.2000) |
| (21) International Application Number: PCT/EP00/03221 (22) International Filing Date: 11 April 2000 (11.04.2000) (30) Priority Data: 199 17 965.4 21 April 1999 (21.04.1999) DE (60) Parent Application or Grant BASF AKTIENGESELLSCHAFT [/]; O. DAIMLERCHRYSLER AG [/]; O. KÖNIGER, Rainer [/]; O. BECK, Erich [/]; O. GREFENSTEIN, Achim [/]; O. SCHWALM, Reinhold [/]; O. VEEH, Margit [/]; O. VOGEL, Claudia [/]; O. AICHHOLZER, Walter [/]; O. GRUBER, Thomas [/]; O. HOLDIK, Karl [/]; O. KÖNIGER, Rainer [/]; O. BECK, Erich [/]; O. GREFENSTEIN, Achim [/]; O. SCHWALM, Reinhold [/]; O. VEEH, Margit [/]; O. VOGEL, Claudia [/]; O. AICHHOLZER, Walter [/]; O. GRUBER, Thomas [/]; O. HOLDIK, Karl [/]; O. BASF AKTIENGESELLSCHAFT ; O. | | Published |
| (54) Title: RADIATION-CURABLE COMPOSITE BOARD OR FILM (54) Titre: PLAQUE OU FEUILLE COMPOSITE DURCISSABLE PAR RAYONNEMENT (57) Abstract <p>The invention relates to a radiation-curable composite board or film that consists of at least one substrate layer and one cover layer. The invention is characterized in that the cover layer consists of a radiation-curable substance with a glass transition temperature of greater than 40 °C.</p> (57) Abrégé <p>Plaque ou feuille composite durcissable par rayonnement, qui comporte au moins une couche de substrat et une couche de revêtement. Selon la présente invention, la couche de revêtement est constituée d'une substance durcissable par rayonnement dont la température de transition vitreuse est supérieure à 40 °C.</p> | | |

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | |
|---|--|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B32B 27/36, 27/32</p> | A1 | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/63015</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 2000 (26.10.00)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03221</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 2000 (11.04.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 17 965.4 21. April 1999 (21.04.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; D-70546 Stuttgart (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖNIGER, Rainer [DE/DE]; Talweide 12, D-67251 Freinsheim (DE). BECK, Erich [DE/DE]; Schillerstr. 1, D-68526 Ladenburg (DE). GREFENSTEIN, Achim [DE/DE]; Wachtenburgstr. 14, D-67122 Altrip (DE). SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, D-67157 Wachenheim (DE). VEEH, Margit [DE/DE]; Karlstrasse 29/1, D-89073 Ulm (DE). VOGEL, Claudia [DE/DE]; Grosse Falterstrasse 151, D-70597 Stuttgart (DE). AICHHOLZER, Walter [DE/DE]; Eugen-Bolz-Str. 3, D-71282 Hemmingen (DE). GRÜBER, Thomas [DE/DE]; Roseggerstr. 13, D-89231 Neu-Ulm (DE). HOLDIK, Karl [DE/DE]; Hans-Acker-Weg 14, D-89081 Ulm (DE).</p> | <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p> | |
| <p>(54) Title: RADIATION-CURABLE COMPOSITE BOARD OR FILM</p> <p>(54) Bezeichnung: STRALUNGSHÄRTBARE VERBUNDSCHICHTPLATTE ODER -FOLIE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a radiation-curable composite board or film that consists of at least one substrate layer and one cover layer. The invention is characterized in that the cover layer consists of a radiation-curable substance with a glass transition temperature of greater than 40 °C.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 40 °C besteht.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|
| AL Albanien | ES Spanien | LS Lesotho | SI Slowenien |
| AM Armenien | FI Finnland | LT Litauen | SK Slowakei |
| AT Österreich | FR Frankreich | LU Luxemburg | SN Senegal |
| AU Australien | GA Gabun | LV Letland | SZ Swasiland |
| AZ Aserbaidschan | GB Vereinigtes Königreich | MC Monaco | TD Tschad |
| BA Bosnien-Herzegowina | GE Georgien | MD Republik Moldau | TG Togo |
| BB Barbados | GH Ghana | MG Madagaskar | TJ Tadschikistan |
| BE Belgien | GN Guinea | MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM Turkmenistan |
| BF Burkina Faso | GR Griechenland | MT Mali | TR Türkei |
| BG Bulgarien | HU Ungarn | MN Mongolei | TT Trinidad und Tobago |
| BJ Benin | IE Irland | MR Mauretanien | UA Ukraine |
| BR Brasilien | IL Israel | MW Malawi | UG Uganda |
| BY Belarus | IS Island | MX Mexiko | US Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA Kanada | IT Italien | NE Niger | UZ Usbekistan |
| CF Zentralafrikanische Republik | JP Japan | NL Niederlande | VN Vietnam |
| CG Kongo | KE Kenia | NO Norwegen | YU Jugoslawien |
| CH Schweiz | KG Kirgistan | NZ Neuseeland | ZW Zimbabwe |
| CI Côte d'Ivoire | KP Demokratische Volksrepublik Korea | PL Polen | |
| CM Kamerun | KR Republik Korea | PT Portugal | |
| CN China | KZ Kasachstan | RO Rumänien | |
| CU Kuba | LC St. Lucia | RU Russische Föderation | |
| CZ Tschechische Republik | LI Liechtenstein | SD Sudan | |
| DE Deutschland | LK Sri Lanka | SE Schweden | |
| DK Dänemark | LR Liberia | SG Singapur | |
| EE Estland | | | |

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie

Beschreibung

10

5 Die Erfindung betrifft eine strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 40°C besteht.

15

Desweiteren betrifft die Anmeldung ein Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatten oder -folie sowie ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen, welche mit dieser 15 Platte oder Folie beschichtet sind.

20

Aus DE-A-196 28 966 und DE-A-196 54 918 sind Lackfolien bekannt, wobei der Lack eine Glasübergangstemperatur unter 40°C aufweist. Die Härtung muß in zwei Schritten erfolgen. Vor dem Aufkleben der 20 Folie auf Substrate erfolgt eine Teilhärtung, danach die Endhärtung.

25

Aus EP-A-361 351 ist ebenfalls eine Lackfolie bekannt. Hier erfolgt die Strahlungshärtung der Folie vor dem Aufbringen der 25 Folie auf die zu beschichtenden Formteile.

30

In DE-A-196 51 350 (O.Z. 47587) werden Verbundschichtplatten und -folien beschrieben, die aus thermoplastischen Materialien bestehen und keine strahlungshärtbare Beschichtung aufweisen.

30

35

Nachteilig bei den bisher bekannten strahlungshärtbaren Lackfolien ist, daß die Strahlenhärtung oft in mehreren Schritten erfolgen muß, wie in DE-A-196 28 966 beschrieben ist. Bei einer vollständigen Strahlungshärtung der Folie vor dem Beschichtungs- 35 vorgang wird die Folie oft spröde und schwer verformbar, was nachteilig für die weitere Verarbeitung der Folie ist.

40

Mit bisher bekannten strahlungshärtbaren Folien haben die beschichteten Formteile oft eine mangelnde Kratzfestigkeit und eine 40 mangelnde Elastizität bei mechanischen Einwirkungen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher strahlungshärtbare Verbundschichtplatten oder -folien, welche sich leicht verarbeiten und mit möglichst einfachen Verfahren zur Beschichtung von Formteilen verwenden lassen. Die beschichteten Formteile sollen gute mechanische Eigenschaften, gute Beständigkeiten gegen äußere Ein- 45 flüsse, z.B. eine gute Witterungsbeständigkeit aufweisen und insbesondere gegen mechanische Einwirkungen stabil sein, wie z.B.

50

55

2

eine gute Kratzfestigkeit haben und eine hohe Elastizität aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierte strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie, im nachfolgenden kurz Folie genannt, gefunden. Gefunden wurden auch Verfahren zur Beschichtung von Formteilen mit der Folie und die beschichteten Formteile.

Die Folie besteht zwingend aus einer Substratschicht und einer Deckschicht, die auf die Substratschicht direkt oder, falls weitere Zwischenschichten vorhanden sind, indirekt aufgebracht ist.

Deckschicht

Die Deckschicht ist strahlungshärtbar. Als Deckschicht findet daher eine strahlungshärtbare Masse Verwendung, die radikalisch oder ionisch härtbare Gruppen (kurz härtbare Gruppen) enthält. Bevorzugt sind radikalisch härtbare Gruppen.

Bevorzugt ist die strahlungshärtbare Masse transparent. Auch nach erfolgter Härtung ist die Deckschicht bevorzugt transparent d.h. es handelt sich um eine Klarlackschicht.

Wesentlicher Bestandteil der strahlungshärtbaren Massen ist das Bindemittel, welches durch Filmbildung die Deckschicht ausbildet.

Vorzugsweise enthält die strahlungshärtbare Masse ein Bindemittel ausgewählt aus

i) Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen

ii) Mischungen von i) mit ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen

iii) Mischungen von gesättigten thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

zu i)

Als Polymere geeignet sind z.B. Polymere von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, aber auch Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polyepoxide oder Polyurethane.

In Betracht kommen ungesättigte Polyesterharze, welche im wesentlichen aus Polyolen, insbesondere Diolen, und Polycarbonsäure, insbesondere Dicarbonsäure, bestehen, wobei eine der Veresterungskomponenten eine copolymerisierbare, ethylenisch unge-

sättigte Gruppe enthält. Z.B. handelt es sich dabei um Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid.

Bevorzugt sind Polymere von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie sie insbesondere durch radikalische Polymerisation erhalten werden.

Bei den radikalisch polymerisierten Polymere handelt es sich insbesondere um Polymere, die zu mehr als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 60 Gew.-% aus Acrylmonomeren, insbesondere C_1-C_8 -, bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut sind. Als ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten die Polymeren insbesondere (Meth)acrylgruppen. Diese könne z.B. durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit Epoxidgruppen im Polymer (z.B. durch Mitverwendung von Glycidyl(meth)acrylat als Comonomer) an das Polymer gebunden sein.

Bevorzugt sind ebenfalls Polyurethane. Diese enthalten bevorzugt als ungesättigte Gruppen ebenfalls (Meth)acrylgruppen, die z.B. durch Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Isocyanatgruppen an das Polyurethan gebunden sind.

Die Polymere i) als solche sind thermoplastisch verarbeitbar.

25 ii)

Die ungesättigten Polymere i) können auch in Mischungen mit ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen verwendet werden.

Als niedermolekulare Verbindungen werden in diesem Zusammenhang Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht unter 2000 g/mol verstanden (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).

In Betracht kommen z.B. radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit nur einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe.

Genannt seien z.B. C_1-C_{20} -Alkyl (meth) acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinyl-ether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

5 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

15 Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

15 Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Geeignete Vinylether sind z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexyl- und -octylether.

20 Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen und eine oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

25 In Betracht kommen bevorzugt, radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen.

Insbesondere handelt es sich hierbei um (Meth)acrylatverbindungen, bevorzugt sind jeweils die Acrylatverbindungen, d.h. die

30 Derivate der Acrylsäure.

Bevorzugte (Meth)acrylat-Verbindungen enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

35 Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von multifunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z.B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol; und deren höher kondensierte Vertreter, z.B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische
40 Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Tri-
45
50
55

5

5

methylolethan, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

10

- 5 Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d.h. 1 mol Hydroxylgruppe kann vorzugsweise mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

15

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

20

- 15 Als Polyesterole kommen z.B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten 25 Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

30

- 30 Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z.B. in EP 279 303 beschrieben, aus Acrylsäure, Polycarbonsäure, Polyol hergestellt werden.

35

iii)

40

- 35 als gesättigte thermoplastische Polymere geeignet sind z.B. Polymethylmethacrylat, Polystyrol, schlagfestes Polymethylmethacrylat, schlagfestes Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethane.

Die Strahlenhärtbarkeit wird durch den Zusatz einer ethylenisch ungesättigten, strahlenhärtbaren Verbindung gewährleistet. Es kann sich dabei um eine der unter i) und/oder ii) aufgeführten Verbindungen handeln.

45

- Wesentliches Merkmal des Bindemittels i) bis iii) ist, daß die Glasübergangstemperatur (T_g) des Bindemittels oberhalb 40°C, vorzugsweise oberhalb 50°C, besonders bevorzugt oberhalb 60°C liegt. Im allgemeinen überschreitet die T_g nicht einen Wert von

50

55

130°C. (Die Angaben beziehen sich auf das Bindemittel vor der Strahlungshärtung.)

Die Glasübergangstemperatur T_g des Bindemittels läßt sich mit der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) gemäß ASTM 3418/82 bestimmen.

Bevorzugt beträgt die Menge der härtbaren d.h. ethylenisch ungesättigten Gruppen 0,001 bis 0,2 Mol, besonders bevorzugt 0,005 bis 0,15 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 0,1 Mol pro 100 g des Bindemittels (fest), d.h. ohne Wasser oder sonstige Lösemittel).

Bevorzugt hat das Bindemittel eine Viskosität von 0,02 bis 100 Pas bei 140°C (bestimmt im Rotationsviskosimeter)

Die strahlungshärtbaren Massen können weitere Bestandteile enthalten. Genannt seien insbesondere Photoinitiatoren, Verlaufsmittel und Stabilisatoren. Bei Anwendungen im Außenbereich, d.h. für Beschichtungen, welche dem Tageslicht direkt ausgesetzt sind, enthalten die Massen insbesondere UV-Absorber und Radikalfänger.

UV Absorber wandeln UV-Strahlung in Wärmeenergie um. Bekannte UV-Absorber sind Hydroxybenzophenone, Benzotriazole, Zimtsäure-ester und Oxalanilide.

Radikalfänger binden intermedär gebildete Radikale. Bedeutende Radikalfänger sind sterisch gehinderte Amine, welche als HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) bekannt sind.

Für Außenanwendungen beträgt der Gehalt an UV-Absorbern und Radikalfängern insgesamt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der strahlungshärtbaren Verbindungen.

Im übrigen kann die strahlungshärtbare Masse neben strahlungshärtbaren Verbindungen auch noch Verbindungen enthalten, die durch andere chemische Reaktionen zur Härtung beitragen. In Betracht kommen z.B. Polyisocyanate, welche mit Hydroxyl- oder Amingruppen vernetzen.

Die strahlungshärtbare Masse kann wasser- und lösemittelfrei, als Lösung oder als Dispersion vorliegen.

Bevorzugt sind wasser- und lösungsmittelfreie strahlungshärtbare Massen oder wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen.

Besonders bevorzugt sind wasser- und lösungsmittelfreie, strahlungshärtbare Massen.

Die strahlungshärtbare Masse ist thermoplastisch verformbar und insbesondere extrudierbar.

Die vorstehenden strahlungshärtbaren Massen bilden die Deckschicht. Die Schichtdicke (nach Trocknung und Härtung) beträgt bevorzugt 10 bis 100 µm.

Substratschicht

Die Substratschicht dient als Träger und soll eine dauerhaft hohe Zähigkeit des Gesamtverbundes gewährleisten.

Die Substratschicht besteht vorzugsweise aus einem thermoplastischen Polymer, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Polyamide, Polycarbonate (PC), Acrylnitrilbutadienstyrolpolymere (ABS), Acrylstryolacrylnitrilcopolymere (ASA), Acrylnitrilethylenpropylenstyrolcopolymere (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen.

Bevorzugt ist ASA, insbesondere gemäß DE 19 651 350 und der Blend ASA/PC. Bevorzugt ist ebenfalls Polymethylmethacrylat (PMMA) oder schlagzähmodifiziertes PMMA.

Die Schichtdicke beträgt vorzugsweise 50 µm bis zu 5 mm. Besonders bevorzugt, vor allem, wenn die Substratschicht hinterspritzt wird, ist 100 bis 1000 µm, insbesondere 100 bis 500 µm.

Das Polymer der Substratschicht kann Additive enthalten. Insbesondere können Füllstoffe oder Fasern in Betracht. Die Substratschicht kann auch eingefärbt sein und so gleichzeitig als farbgebende Schicht dienen.

Weitere Schichten

Die Folie kann neben der Deckschicht und der Substratschicht weitere Schichten enthalten.

8

In Betracht kommen z.B. farbgebende Zwischenschichten oder weitere Schichten aus thermoplastischem Material (thermoplastische Zwischenschichten), welche die Folie verstärken oder als Trennschichten dienen.

Thermoplastische Zwischenschichten können aus den oben unter Substratschicht aufgeführten Polymeren bestehen.

Bevorzugt ist insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA), vorzugsweise schlagzähmodifiziertes PMMA. Genannt sei auch Polyurethan. Farbgebende Schichten können ebenfalls aus den genannten Polymeren bestehen.

Sie enthalten Farbstoffe oder Pigmente welche in der Polymerschicht verteilt sind.

Eine bevorzugte Folie hat z.B. folgenden Schichtaufbau, wobei die alphabetische Reihenfolge der räumlichen Anordnung entspricht:

- A) Deckschicht
- B) thermoplastische Zwischenschicht (optional)
- C) farbgebende Zwischenschicht (optional)
- D) Substratschicht
- E) Klebstoffschicht (optional)

Auf der rückwertigen Seite (kurz Rückseite) der Substratschicht (d.h. der dem zu beschichtenden Objekt zugewandten Seite) kann eine Klebstoffschicht aufgebracht sein, falls die Folie auf das Substrat geklebt werden soll.

Auf der transparenten Deckschicht kann eine Schutzschicht, z.B. eine Abziehfolie, die ein unbeabsichtigtes Aushärten verhindert, aufgebracht sein. Die Dicke kann z.B. 50 bis 100 µm betragen. Die Schutzschicht kann z.B. aus Polyethylen oder Polythephtalat bestehen. Vor der Bestrahlung kann die Schutzschicht entfernt werden.

Die Bestrahlung kann aber auch durch die Schutzschicht erfolgen, dazu muß die Schutzschicht im Wellenlängenbereich der Bestrahlung transparent sein.

Die Gesamtdicke der Folie beträgt vorzugsweise 50 bis 1000 µm.

Herstellung der Verbundplatte oder -folie

Die Herstellung eines Verbundes aus den Schichten B) bis D) kann z.B. durch Coextrusion aller oder einiger der Schichten erfolgen.

9

Zur Coextrusion werden die einzelnen Komponenten in Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, daß die Folien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge resultieren. Beispielsweise können die 5 Komponenten durch eine Breitschlitzdüse coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in der EP-A2-0 225 500 erläutert. In Ergänzung zu den dort beschriebenen Verfahren kann auch die sogenannte Adapter-Coextrusion eingesetzt werden.

10 Der Verbund kann nach üblichen Verfahren, z.B. durch Coextrusion, wie vorstehend beschrieben, oder durch Kaschierung der Schichten, z.B. in einem beheizbaren Spalt, hergestellt werden. Zunächst kann so ein Verbund aus den Schichten mit Ausnahme der Deckschicht hergestellt und danach die Deckschicht nach üblichen Ver- 15 fahren aufgebracht werden.

Die strahlungshärtbare Masse kann in einfacher Weise z.B. durch Gießen, Rollen, Rakeln, Spritzen etc. auf die Substratschicht bzw. den Verbund aufgetragen werden und gegebenenfalls getrocknet 20 werden.

Bevorzugt wird die strahlungshärtbare Masse, d.h. die Deckschicht extrudiert. Gegebenenfalls kann die strahlungshärtbare Masse auch mit einer weiteren oder mehreren weiteren Schichten coextrudiert 25 werden.

Bei der Extrusion (eingeschlossen Coextrusion) der strahlungshärtbaren Massen kann die Herstellung der strahlungshärtbaren Masse durch Mischen der Bestandteile und die Herstellung der 30 Deckschicht in einem Arbeitsgang erfolgen.

Dazu können thermoplastische Bestandteile, z.B. ungesättigte Polymere i) der gesättigte Polymere unter iii) (siehe oben) im Extruder zunächst aufgeschmolzen werden. Die notwendige Schmelz- 35 temperatur hängt vom jeweiligen Polymeren ab. Vorzugsweise nach dem Aufschmelzvorgang können die weiteren Bestandteile, insbesondere strahlungshärtbare, niedermolekulare Verbindungen ii) (siehe oben) zudosiert werden. Die Verbindungen wirken als Weichmacher, so daß sich die Temperatur, bei der die Masse als 40 Schmelze vorliegt, absenkt. Die Temperatur bei Zugabe der strahlungshärtbaren Verbindung muß insbesondere unter einer sogenannten kritischen Temperatur liegen, bei der eine thermische Härtung der strahlungshärtbaren Verbindung erfolgt.

45

50

55

10

Die kritische Temperatur läßt sich leicht durch eine kalorimetrische Messung, d.h. der Wärmeaufnahme mit steigender Temperatur entsprechend der oben beschriebenen Bestimmung der Glasübergangstemperatur ermitteln.

5

Die strahlungshärtbare Masse wird dann direkt als Deckschicht auf den vorhandenen Verbund oder, im Falle der Coextrusion, mit Schichten des Verbundes extrudiert. Durch die Extrusion wird die Verbundschichtplatte oder -folie unmittelbar erhalten.

10

Die Deckschicht ist blockfest, d.h. klebt nicht, und ist strahlenvernetzbar. Die Verbundplatte oder -folie ist thermoelastisch verformbar. Falls gewünscht kann direkt nach der Herstellung der Verbundplatte oder -folie eine Schutzschicht (Schutzfolie) auf

15
15 die Deckschicht abgelegt werden.

Die Verbundschichtplatte oder -folie hat einen hohen Glanz und gute mechanische Eigenschaften. Rißbildung ist kaum zu beobachten.

20

Die Dehnungsfähigkeit der Verbundschichtplatte oder -folie beträgt vorzugsweise mindestens 100 %, bezogen auf den nicht gedehnten Zustand (bei 140°C, einer Dicke von 30 µm).

25
25 Verwendungsverfahren

Die Folie kann ohne Teilhärtung (wie in DE-A-19 628 966 beschrieben ist) bis zur späteren Anwendung gelagert werden.

30
30 Eine Verklebung oder Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften bis zur späteren Anwendung ist nicht oder kaum zu beobachten.

Die Folie wird bevorzugt als Beschichtungsmittel verwendet.

35
35 Vorzugsweise erfolgt dabei zunächst die Beschichtung der Substrate und danach die Härtung der Deckschicht durch Strahlung.

Die Beschichtung kann durch Aufkleben der Folie auf die Substrate erfolgen. Die Folie ist dazu auf der Rückseite der Substrat-

40
40 schicht vorzugsweise mit der Klebstoffschicht E versehen. Als Substrate eignen sich solche aus Holz, Kunststoff, Metall.45
45 Die Beschichtung kann auch durch Hinterspritzen der Folie erfolgen. Dazu wird die Folie vorzugsweise in einem Tiefziehwerkzeug tiefgezogen und die Rückseite der Substratschicht mit Kunststoffmasse hinterspritzt. Bei der Kunststoffmasse handelt es sich z.B. um Polymere, welche oben bei der Beschreibung der Substratschicht

11

aufgeführt wurden oder z.B. um Polyurethan, insbesondere Polyurethanschäum. Die Polymeren können Additive, insbesondere z.B. Fasern, wie Glasfasern oder Füllstoffe enthalten.

Die Strahlungshärtung der Deckschicht erfolgt dabei vorzugsweise nach dem Tiefziehvorgang und besonders bevorzugt nach dem Hinterspritzten der Folie.

Die Strahlungshärtung erfolgt mit energiereichem Licht, z.B. UV-Licht oder Elektronenstrahlen. Die Strahlungshärtung kann bei höheren Temperaturen erfolgen. Bevorzugt ist dabei eine Temperatur oberhalb der T_g des strahlungshärtbaren Bindemittels.

Soweit auch Vernetzer enthalten sind, die eine zusätzliche thermische Vernetzung bewirken, z.B. Isocyanate, kann z.B. gleichzeitig oder auch nach der Strahlungshärtung die thermische Vernetzung durch Temperaturerhöhung auf bis zu 150°C, vorzugsweise bis zu 130°C durchgeführt werden.

20 Anwendungsgebiete und Vorteile

Die Folien können zur Beschichtung von Formkörpern verwendet werden. Dabei sind beliebige Formkörper zugänglich. Besonders bevorzugt werden die Folien zur Beschichtung von Formkörpern

verwendet, bei denen es auf sehr gute Oberflächeneigenschaften, eine hohe Witterungsbeständigkeit sowie gute UV-Beständigkeit ankommt. Die erhaltenen Oberflächen sind zudem sehr kratzfest und haftfest, so daß eine Zerstörung der Oberflächen durch Zerkratzen oder Ablösen der Oberflächen zuverlässig verhindert wird. Somit sind Formkörper zur Verwendung im Außenbereich außerhalb von Gebäuden ein bevorzugtes Anwendungsgebiet. Insbesondere werden die Folien zur Beschichtung von Kraftfahrzeugteilen, eingesetzt, z.B. kommen Kotflügel, Türverkleidungen, Stoßstangen, Spoiler, Schürzen, wie auch Außenspiegel in Betracht.

35

Beispiele:

I Synthese eines strahlungshärtbaren Lacks:

426,2 g Isopropylidencyclohexanol wurden in 566,3 g Hydroxyethylacrylat bei 60°C unter Rühren grob dispergiert. Zu dieser Suspension wurden 1695,2 g eines Isocyanurat von Hexamethylen-diisocyanat, 1,34 g Hydrochinonmonomethylether, 2,69 g 1,6-di-tert-Butyl-para-Kresol und 0,134 g Phenothiazin gegeben. Nach der Zugabe von 0,538 g Dibutylzinndilaurat erwärmt sich der Ansatz innerhalb von 20 Minuten auf 93°C. Nach Abkühlung auf 75°C werden 300 g Aceton zudosiert. Nachdem der NCO-Wert auf 0,66 % gefallen

12

war, wurde nochmals 370 g Aceton zugegeben, bevor 14,87 g Methanol zugetropft wurde. Danach wurde bei 60°C so lange gerührt bis der NCO-Wert auf 0 gesunken war. Das Harz wurde mit einem geeigneten Photoinitiator versetzt, auf eine Luran S 797 Hinterspritzfolie aufgetragen und bei 100°C belichtet. Die Bleistifthechte der Folien wurde bestimmt nach ASTM D 3363. Bleistifthechte der Lackierten Folie: 2H

Vergleich: Bleistifthechte der unbehandelten Hinterspritzfolie (Luran S 797): B

Vergleich: Bleistifthechte der Hinterspritz-Schutzfolie (Lucryl G 87): weicher als 6B

15 Zwei ungehärtete Acrylierte Polyacrylate mit unterschiedlichen T_g Werten sowie das ungehärtete Urethanacrylat wurden auf eine Luran S Trägerfolie aufgetragen und bei erhöhter Temperatur tiefgezogen. Nach dem Tiefziehen wurden die Folien bei 100°C belichtet.

20 Härte der Folien:

Urethanacrylat 2H
 Binderharz (T_g (vor Belichtung)=46°C) 3H
 Binderharz (T_g (vor Belichtung)=-6°C) H

25 II Herstellung einer strahlungshärtbaren Deckschicht

IIa

30 Zunächst wurde eine photoaktive Mischung durch Mischen folgender Bestandteile hergestellt:

| Material | Gew.-% | chemischer Aufbau |
|---------------------|--------|--|
| 35 Ebecryl® 40 | 23 | Alkoxyliertes Pentaerythrittriacyrlat (UCB) |
| 40 Ebecryl® IRR 264 | 41 | Triacyrlat eines Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat (UCB) |
| Ebecryl® 1290 | 11 | Aliphatisches Urethanacrylat (UCB) |
| 40 Ebecryl® 5129 | 11 | Aliphatisches Urethanacrylat (UCB) |
| Ebecryl® 350 | 5 | Silicondiacyrlat (UCB) |
| 45 Tinuvin® 292 | 1 | HALS-Additiv (Ciba SC) |
| Tinuvin® 400 | 1 | UV-Adsorber (Ciba SC) |
| 45 Irgacure® 184 | 6 | Photoinitiator (Ciba SC) |
| 50 Lucirin® TPO | 1 | Photoinitiator (BASF) |

13

In einem Extruder wurde das Polymethylmethacrylat (PMMA) Lucryl® G 55 bei 190 bis 220°C aufgeschmolzen und die photoaktive Mischung (ein Gewichtsteil der Mischung auf drei Gewichtsteile Lucryl) in die Schmelze unterhalb 170°C dosiert. Die erhaltene Schmelze wurde als strahlungshärtbare Folie extrudiert.

Die erhaltene Folie war blockfest (d.h. nicht klebend), die erhaltene Verbundfolie verformbar und tiefziehfähig. Die Aushärtung der strahlungshärtbaren Deckschicht erfolgte mit UV-Licht. (120 W/cm, Bandgeschwindigkeit 2 bis 3 m/min).

IIb

Die photoaktive Mischung bestand aus:

| Material | Gew.-% | chemischer Aufbau |
|---------------|--------|---|
| Ebecryl 2000 | 43 | Aliphatisches Urethanacrylat (UCB) |
| Ebecryl 264 | 22 | aliphatisches Triacrylat eines Urethanacrylat in HDDA (UCB) |
| Lucirin TPO-L | 1 | Photoinitiator (BASF) |
| CGI 184 | 5 | Photoinitiator (Ciba SC) |
| Tinuvin 292 | 2 | HALS-Additiv (Ciba SC) |
| Tinuvin 400 | 2 | UV-Adsorber (Ciba SC) |
| SR 9003 | 7 | Propoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat (Cray-Valley) |
| Ebecryl 350 | 2 | Silicondiacrylat (UCB) |
| CN 965 | 10 | Aliphatisches UR-Ac (Cray-Valley) |
| SR 344 | 5 | Polyethylenglycoldiacrylat (Cray-Valley) |

In einem Extruder wurde das Polyurethan KU-1-8602 (Bayer) bei 180 bis 220°C aufgeschmolzen und die photoaktive Mischung (ein Gewichtsteil auf drei Gewichtsteile Polyurethan) in die Schmelze bei 160°C dosiert. Die erhaltene Schmelze wurde als strahlungshärtbare Folie extrudiert.

Die erhaltene Deckschicht war blockfest, die erhaltene Folie verformbar und tiefziehfähig.

Die Aushärtung der strahlungshärtbaren Deckschicht erfolgte mit UV-Licht (120 W/cm, Bandgeschwindigkeit 2 bis 3 m/min).

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Patentansprüche

1. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse besteht, die ein Bindemittel mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 40°C enthält.
2. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 1, wobei die Deckschicht transparent ist.
3. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei sich zwischen der Substratschicht und der Deckschicht noch eine farbgebende Zwischenschicht befindet.
4. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei sich zwischen der farbgebenden Zwischenschicht und der Deckschicht noch eine Schicht aus Polymethylmethacrylat befindet.
5. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die strahlungshärtbare Masse unvernetzt ist.
6. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die strahlungshärtbare Masse Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen, gegebenenfalls im Gemisch mit niedermolekularen, strahlungshärtbaren Verbindungen oder Mischungen von gesättigten, thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthält.
7. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei der Substratschicht um eine Schicht aus thermoplastischen Polymeren, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Polyamide, Polycarbonate, Acrylnitrilbutadienstyrolpolymere (ABS), Acrylstyrolacrylnitrilcopolymere (ASA), Acrylnitrilethylenpropylenstyrolcopolymere (AEPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen handelt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

8. Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse in Form einer Schmelze, Lösung oder Dispersion aufgetragen wird und die Beschichtung im Falle der Lösung oder Dispersion getrocknet wird.
9. Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse extrudiert wird.
10. Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte und -folie gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse und mindestens eine weitere Schicht coextrudiert werden.
11. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Formteilen, insbesondere Kraftfahrzeugteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 auf die Formteile aufgeklebt wird und danach die Deckschicht durch Strahlung gehärtet wird.
12. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Formteilen aus Kunststoff, insbesondere Kraftfahrzeugteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in einem Tiefziehwerkzeug tiefgezogen und die Rückseite der Substratschicht mit der Kunststoffmasse hinterspritzt wird, wobei die Strahlungshärtung der Deckschicht nach dem Tiefziehvorgang oder nach dem Hinterspritzen erfolgt.
13. Beschichtete Formteile, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 00/03221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/36 B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 874 027 A (OJI PAPER CO) 28 October 1998 (1998-10-28) claims 1,2,11,13,15,17 page 12, line 13 - line 19 page 15, line 9 - line 36 page 17, line 5 - line 9 examples 1,2,6,23,29,32,41,43,46,49 | 1-13 |
| A | EP 0 632 333 A (HEWLETT PACKARD CO) 4 January 1995 (1995-01-04) claims 2-7 page 4, line 35 - line 39 page 5, line 26 - line 39 examples 4,5 | 1-13 |
| | -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 2000

Date of mailing of the international search report

09/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkanal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

61rard, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 00/03221

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>EP 0 307 918 A (CANON KK) 22 March 1989 (1989-03-22) claims 1,2 page 12, line 54 -page 13, line 10 page 13, line 33 - line 56 page 14, line 6 - line 13 example 1 page 18, line 13 - line 15</p> | 1-13 |
| A | <p>EP 0 850 757 A (TOYO BOSEKI) 1 July 1998 (1998-07-01) claims 1,3,5,7 page 2, line 5 - line 14 page 4, line 3 - line 7 page 6, line 26 - line 28 example 1</p> | 1-13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/03221

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 0874027 A | 28-10-1998 | JP 11005809 A | 12-01-1999 |
| EP 0632333 A | 04-01-1995 | DE 69414921 D | 14-01-1999 |
| | | DE 69414921 T | 24-06-1999 |
| | | JP 7150101 A | 13-06-1995 |
| | | US 5506082 A | 09-04-1996 |
| EP 0307918 A | 22-03-1989 | AT 89848 T | 15-06-1993 |
| | | DE 3881311 A | 01-07-1993 |
| | | DE 3881311 T | 16-09-1993 |
| | | JP 2103225 A | 16-04-1990 |
| | | JP 2549421 B | 30-10-1996 |
| | | US 5068260 A | 26-11-1991 |
| | | AT 89584 T | 15-06-1993 |
| | | AT 100847 T | 15-02-1994 |
| | | AT 89846 T | 15-06-1993 |
| | | AT 89849 T | 15-06-1993 |
| | | AT 89573 T | 15-06-1993 |
| | | DE 3881134 A | 24-06-1993 |
| | | DE 3881134 T | 16-09-1993 |
| | | DE 3881135 A | 24-06-1993 |
| | | DE 3881135 T | 16-09-1993 |
| | | DE 3881312 A | 01-07-1993 |
| | | DE 3881312 T | 16-09-1993 |
| | | DE 3881313 A | 01-07-1993 |
| | | DE 3881313 T | 16-09-1993 |
| | | DE 3887414 D | 10-03-1994 |
| | | DE 3887414 T | 26-05-1994 |
| | | EP 0307919 A | 22-03-1989 |
| | | EP 0307920 A | 22-03-1989 |
| | | EP 0307921 A | 22-03-1989 |
| | | EP 0307922 A | 22-03-1989 |
| | | EP 0307923 A | 22-03-1989 |
| | | ES 2061584 T | 16-12-1994 |
| | | JP 2084424 A | 26-03-1990 |
| | | JP 2549422 B | 30-10-1996 |
| | | JP 2097516 A | 10-04-1990 |
| | | JP 2656569 B | 24-09-1997 |
| | | JP 2153916 A | 13-06-1990 |
| | | JP 2549423 B | 30-10-1996 |
| | | JP 2097517 A | 10-04-1990 |
| | | JP 2549424 B | 30-10-1996 |
| | | JP 2103215 A | 16-04-1990 |
| | | JP 2549425 B | 30-10-1996 |
| | | US 5068263 A | 26-11-1991 |
| | | US 5068262 A | 26-11-1991 |
| | | US 5068259 A | 26-11-1991 |
| | | US 5068257 A | 26-11-1991 |
| | | US 5068258 A | 26-11-1991 |
| EP 0850757 A | 01-07-1998 | JP 10235820 A | 08-09-1998 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: siehe Aktenzeichen

PCT/EP 00/03221

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/36 B32B27/32

Nach der internationalen Patentsklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | EP 0 874 027 A (OJI PAPER CO) 28. Oktober 1998 (1998-10-28) Ansprüche 1,2,11,13,15,17 Seite 12, Zeile 13 - Zeile 19 Seite 15, Zeile 9 - Zeile 36 Seite 17, Zeile 5 - Zeile 9 Beispiele 1,2,6,23,29,32,41,43,46,49 | 1-13 |
| A | EP 0 632 333 A (HEWLETT PACKARD CO) 4. Januar 1995 (1995-01-04) Ansprüche 2-7 Seite 4, Zeile 35 - Zeile 39 Seite 5, Zeile 26 - Zeile 39 Beispiele 4,5 | 1-13 |

— / —

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeliefert)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 sport,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Beauftragter

Girard, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Patentzeichen
PCT/EP 00/03221

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | <p>EP 0 307 918 A (CANON KK) 22. März 1989 (1989-03-22) Ansprüche 1,2 Seite 12, Zeile 54 - Seite 13, Zeile 10 Seite 13, Zeile 33 - Zeile 56 Seite 14, Zeile 6 - Zeile 13 Beispiel 1 Seite 18, Zeile 13 - Zeile 15</p> | 1-13 |
| A | <p>EP 0 850 757 A (TOYO BOSEKI) 1. Juli 1998 (1998-07-01) Ansprüche 1,3,5,7 Seite 2, Zeile 5 - Zeile 14 Seite 4, Zeile 3 - Zeile 7 Seite 6, Zeile 26 - Zeile 28 Beispiel 1</p> | 1-13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungen

PCT/EP 00/03221

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0874027 A | 28-10-1998 | JP 11005809 A | 12-01-1999 |
| EP 0632333 A | 04-01-1995 | DE 69414921 D | 14-01-1999 |
| | | DE 69414921 T | 24-06-1999 |
| | | JP 7150101 A | 13-06-1995 |
| | | US 5506082 A | 09-04-1996 |
| EP 0307918 A | 22-03-1989 | AT 89848 T | 15-06-1993 |
| | | DE 3881311 A | 01-07-1993 |
| | | DE 3881311 T | 16-09-1993 |
| | | JP 2103225 A | 16-04-1990 |
| | | JP 2549421 B | 30-10-1996 |
| | | US 5068260 A | 26-11-1991 |
| | | AT 89584 T | 15-06-1993 |
| | | AT 100847 T | 15-02-1994 |
| | | AT 89846 T | 15-06-1993 |
| | | AT 89849 T | 15-06-1993 |
| | | AT 89573 T | 15-06-1993 |
| | | DE 3881134 A | 24-06-1993 |
| | | DE 3881134 T | 16-09-1993 |
| | | DE 3881135 A | 24-06-1993 |
| | | DE 3881135 T | 16-09-1993 |
| | | DE 3881312 A | 01-07-1993 |
| | | DE 3881312 T | 16-09-1993 |
| | | DE 3881313 A | 01-07-1993 |
| | | DE 3881313 T | 16-09-1993 |
| | | DE 3887414 D | 10-03-1994 |
| | | DE 3887414 T | 26-05-1994 |
| | | EP 0307919 A | 22-03-1989 |
| | | EP 0307920 A | 22-03-1989 |
| | | EP 0307921 A | 22-03-1989 |
| | | EP 0307922 A | 22-03-1989 |
| | | EP 0307923 A | 22-03-1989 |
| | | ES 2061584 T | 16-12-1994 |
| | | JP 2084424 A | 26-03-1990 |
| | | JP 2549422 B | 30-10-1996 |
| | | JP 2097516 A | 10-04-1990 |
| | | JP 2656569 B | 24-09-1997 |
| | | JP 2153916 A | 13-06-1990 |
| | | JP 2549423 B | 30-10-1996 |
| | | JP 2097517 A | 10-04-1990 |
| | | JP 2549424 B | 30-10-1996 |
| | | JP 2103215 A | 16-04-1990 |
| | | JP 2549425 B | 30-10-1996 |
| | | US 5068263 A | 26-11-1991 |
| | | US 5068262 A | 26-11-1991 |
| | | US 5068259 A | 26-11-1991 |
| | | US 5068257 A | 26-11-1991 |
| | | US 5068258 A | 26-11-1991 |
| EP 0850757 A | 01-07-1998 | JP 10235820 A | 08-09-1998 |